



Total Reducing Sugar Production from Cassava Starch Degradation by Hydrothermal Process and Sonication Treatment

Febriyati Puspasari, Bramantyo Airlangga, Desi Puspita Sari, Gilang Perdana Adyaksa,
Prida Novarita Trisanti, and Sumarno*

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

*E-mail: onramus@chem-eng.its.ac.id

Abstract

Starch is one of the most abundant carbohydrates from in cassava tubers. Cassava is very a promising feedstock for reducing sugar and oligosaccharides production in food and pharmaceutical industries. Nowadays, hydrothermal process is one of a promising process for degradation of starch into reducing sugars. In this research, sonication pre-treatment is given to increase the resulting product. The effect of reaction time in hydrothermal process in reducing sugar production was studied. Cassava starch suspensions in aquadest (1:20 (w/v)) were treated with sonication process at frequency of 20 kHz with amplitude 50% and heating at 40°C for 15 min. After sonication process, sonication product was processed in hydrothermal process at 100°C and 200 Bar in various hydrothermal time (15-120 min). The solid products were analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). And liquid products were analyzed by DNS method. The results from SEM showed that can be destruction of the starch granule and XRD showed that changes the crystallographic pattern of the starch granule. And concentration of total reducing sugar is increased with increasing hydrothermal time.

Keywords : cassava starch, degradation, hydrothermal process, reducing sugar, sonication treatment

Pendahuluan

Pati singkong merupakan polisakarida yang sangat melimpah dari umbi tanaman singkong dan berbentuk granula. Pada umumnya pati singkong memiliki sifat semikristalin yang tersusun atas dua jenis polisakarida yakni amilosa (17-24%) dan amilopektin (76-83%). Kedua polisakarida tersebut tersusun atas monomer-monomer glukosa yang saling terikat oleh ikatan α -glikosidik (Charles, Chang, Ko, Sriroth, & Huang, 2005). Hal inilah yang menyebabkan pati memiliki potensi untuk dapat dikonversi menjadi produk gula pereduksi yang memiliki nilai jual tinggi seperti glukosa, fruktosa, maltosa maupun turunan lainnya. Gula pereduksi yang diproduksi dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pada industri makanan, farmasi, energi, dan lain sebagainya (Puspasari, Asmara, & Trisanti, 2017).

Degradasi pati menjadi gula pereduksi dapat dilakukan dengan beberapa metode yang telah dilakukan oleh para peneliti sebelumnya. Diantaranya dengan melakukan proses menggunakan metode konvensional, non konvensional maupun metode kombinasi dari kedua metode tersebut. Metode konvensional biasanya menggunakan asam (Jiang et al., 2018) dan enzim (Wangpor, Prayoonpong, Sakdaronnarong, Sungpet, & Jonglertjunya, 2017). Sedangkan untuk metode non konvensional diantaranya ialah menggunakan microwave (Hermiati et al., 2012), proses sonikasi (Sujka, 2017) dan melalui proses hidrotermal (Nagamori & Funazukuri, 2004). Karena masing-masing dari metode konvensional dan non konvensional memiliki kemampuan dan keterbatasan yang berbeda-beda dalam memproduksi gula pereduksi maka mendorong penelitian terbaru untuk mendegradasi pati dengan cara mengkombinasi antarmetode (Kamalini, Muthusamy, Ramapriya, Muthusamy, & Pugazhendhi, 2018; Puspasari et al., 2017).

Pati memiliki struktur semikristalin yang kuat dan rapat sehingga menjadikannya tidak larut pada suhu ruang serta sulit dihidrolisa menjadi produk turunan-turunannya, khususnya gula pereduksi. Degradasi pati menjadi gula pereduksi dengan metode kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal dapat menjadi metode yang efektif, efisien dan lebih ramah lingkungan untuk dapat memproduksi gula pereduksi. Pada penelitian ini proses sonikasi berperan sebagai proses *pre-treatment* untuk mempermudah air masuk ke dalam granula melalui *micro-jetting* yang dihasilkan fluktuasi *micro-bubble* akibat dari kavitasi akustik gelombang frekuensi menggunakan media air. Selanjutnya untuk mengkonversinya menjadi gula pereduksi dilakukanlah proses hidrotermal yang berperan



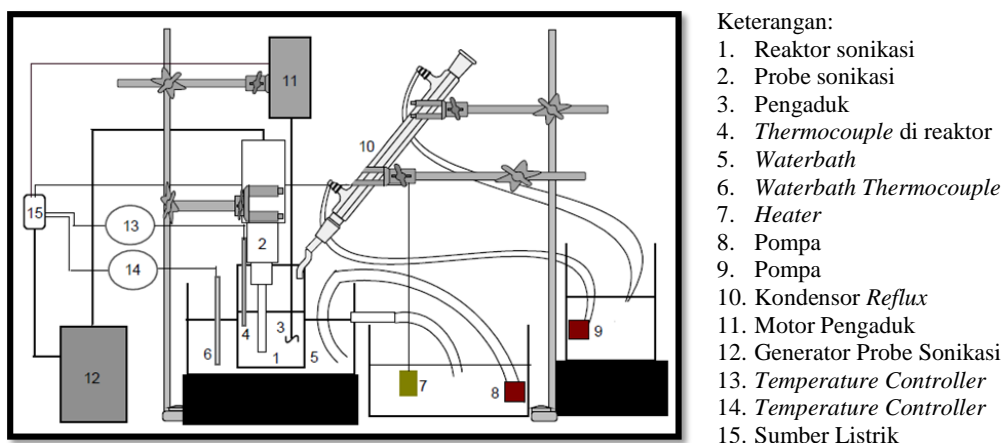
memfasilitasi proses hidrolisa. Diharapkan dapat meningkatkan kecepatan hidrolisa pati dengan meningkatkan derajat ionisasi air sehingga generasi ion H_3O^+ dan OH^- akan cukup banyak untuk menghidrolisa pati tersebut.

Oleh karena itu, dalam studi ini bertujuan proses sonikasi sebagai *pre-treatment* dapat membantu kerja dari proses hidrotermal agar terjadi peningkatan produksi gula pereduksi yang dihasilkan tanpa adanya penambahan asam ataupun basa. Serta mempelajari pengaruh waktu reaksi pada proses hidrotermal setelah dilakukan proses *pre-treatment* terhadap produksi gula pereduksi yang dihasilkan

Metode Penelitian

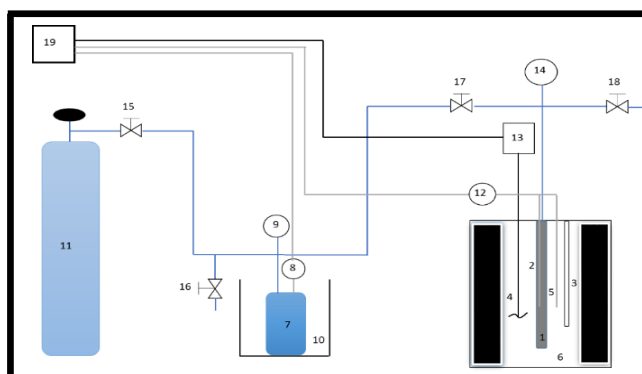
Dalam penelitian ini menggunakan pati dari singkong segar di Kabupaten Mojokerto, Jawa Timur sebagai bahan baku. Pati tersebut dikeringkan dan diseragamkan ukurannya menjadi 40 mesh. Kemudian dilakukan pembuatan suspensi pati singkong dengan mencampur pati dan *aquadest* menggunakan perbandingan 1/20 (w/v). Setelah itu dilakukan proses *pre-treatment* dengan sonikasi pada temperatur 40°C dengan frekuensi 20 kHz selama 15 menit. Produk hasil sonikasi kemudian dilanjutkan dengan proses hidrotermal. Proses hidrotermal dilakukan pada tekanan 200 bar dan temperatur 100°C selama berbagai waktu reaksi (15-120 menit). Pada proses ini, gas CO_2 digunakan sebagai *pressurizing* gas. Setelah proses hidrotermal, dilakukan pemisahan antara padatan dan cairannya dengan menggunakan *centrifuge*. Produk padatan dikeringkan dengan *freeze dryer* dan dianalisis menggunakan SEM dan XRD. Sedangkan produk cairan dianalisis dengan metode DNS menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Dibawah ini merupakan sistem proses *pre-treatment* dengan proses sonikasi yang disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema Proses Sonikasi

Sedangkan untuk sistem proses hidrotermal yang disajikan pada Gambar 2.



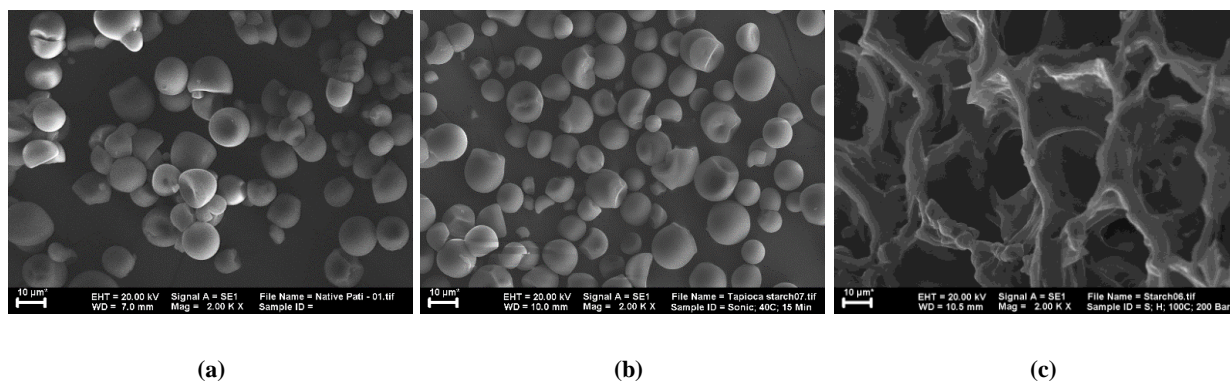
Gambar 2. Skema proses hidrotermal

Keterangan:

- | | |
|---|------------------------------------|
| 1. Reaktor Hidrotermal | 11. Tabung Gas CO ₂ |
| 2. <i>Thermocouple</i> di Reaktor | 12. Temperature Controller |
| 3. <i>Heater</i> | 13. Motor Pengaduk |
| 4. Pengaduk | 14. <i>Pressure Gauge</i> |
| 5. <i>Thermocouple</i> di <i>Oil bath</i> | 15. <i>Valve</i> Menuju Gas Supply |
| 6. <i>Oil bath</i> | 16. <i>Safety Valve</i> |
| 7. <i>Gas Supply</i> | 17. <i>Valve</i> menuju Reaktor |
| 8. <i>Temperature Controller Gas Supply</i> | 18. <i>Valve</i> menuju Reaktor |
| 9. <i>Pressure Gauge Gas Supply</i> | 19. Sumber Listrik |
| 10. <i>Ember</i> | |

Hasil dan Pembahasan

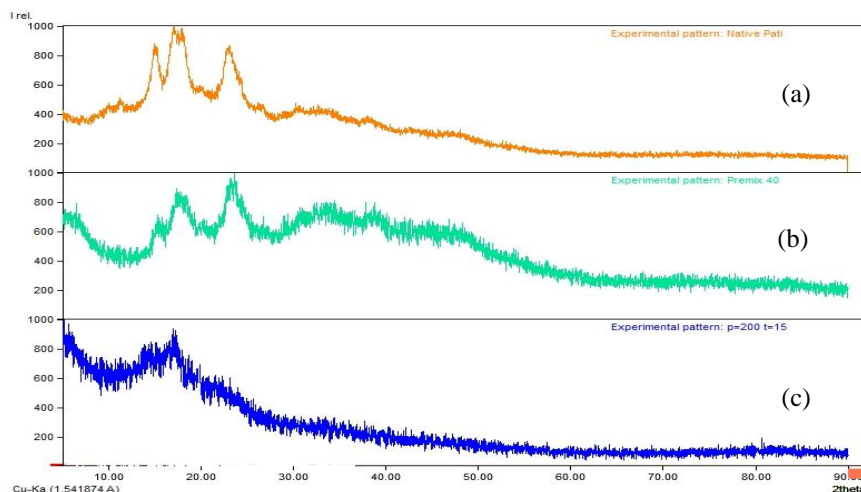
Proses degradasi pati umumnya juga sering disebut proses hidrolisis karena melibatkan molekul air untuk dapat merusak struktur pati. Dari kerusakan struktur pati tersebut maka terjadilah pemutusan ikatan α -glikosidik pada pati menjadi oligosakarida dan monosakarida. Sebelum melakukan proses hidrotermal, diawali dengan proses *pre-treatment* sonikasi menggunakan frekuensi 20 kHz dengan suhu 40°C selama waktu reaksi 15 menit. Selanjutnya dilakukan proses hidrotermal dengan menggunakan gas penekan CO₂ pada tekanan 200 bar dengan suhu 100 °C selama waktu reaksi (15-120 menit) yang telah ditentukan. Setelah dilakukannya proses tersebut, produk hasil proses tersebut kemudian dipisahkan antara padatan dan liquidnya menggunakan alat *centrifuge*. Untuk produk padatan dianalisis menggunakan SEM dan XRD, sedangkan produk liquid dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan metode DNS.



Gambar 3. Hasil Analisa SEM pada kondisi (a) native pati (b) proses *pre-treatment* sonikasi suhu 40°C selama 15 menit (c) hidrotermal tekanan 200 bar suhu 100°C selama 15 menit

Hasil produk padatan yang dianalisis dengan menggunakan SEM bertujuan untuk mengetahui perubahan struktur dan morfologi dari native pati setelah dilakukan proses *pre-treatment* sonikasi dan proses hidrotermal. Berdasarkan Gambar 3, menunjukkan bahwa struktur granula pada native pati (a) awalnya cenderung berkelompok dengan bentuk bulat sedikit terpotong. Setelah dilakukan proses *pre-treatment* sonikasi (b) terjadi perubahan yang awalnya berukuran besar menjadi berukuran lebih kecil serta antar granula cenderung merenggang satu sama lainnya. Hal ini disebabkan pada proses sonikasi menghasilkan *micro-bubble* yang terjadi akibat kavitasi akustik. Pada saat *micro-bubble* tersebut pecah maka terjadilah *micro-jetting* yang berperan untuk mengikis permukaan granula pati. Setelah dilakukan proses hidrotermal (c) menunjukkan bahwa tidak semua bagian dari granula pati terlarut namun pecah dan kemudian menyatu dengan pecahan granula yang lainnya secara teratur. Hal ini disebabkan karena pada kondisi hidrotermal, air berada pada tekanan tinggi dan temperatur tinggi namun tetap pada fase cairnya. Pada kondisi ini akan terjadi peningkatan derajat ionisasi dan solubilitas air pada senyawa organik. Dengan peningkatan tersebut, air menjadi H₃O⁺ dan OH⁻, air dapat menghidrolisa senyawa polisakarida tanpa penambahan asam maupun basa.

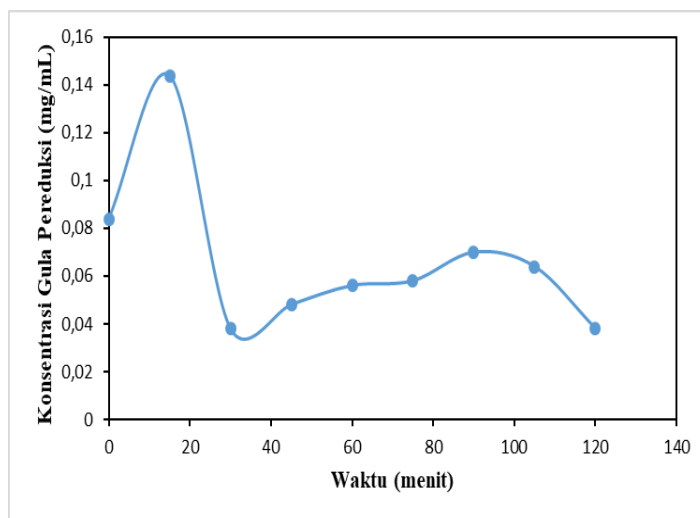
Selanjutnya untuk hasil produk padatan dapat dianalisis juga dengan menggunakan XRD yang bertujuan untuk mengetahui perubahan kristanilitas dari pati pada berbagai proses.



Gambar 4. Hasil Analisa XRD pada kondisi (a) native pati (b) proses *pre-treatment* sonikasi suhu 40°C selama 15 menit (c) hidrotermal tekanan 200 bar suhu 100°C selama 15 menit

Pada Gambar 4. menunjukkan hasil bahwa pada native pati (a) memiliki persentase derajat kristanilitas sebesar 20.19% dengan memiliki empat puncak utama pada sudut difraksi 2θ , 15.6; 17.1; 17.8; dan 23.18. Kemudian setelah dilakukan *pre-treatment* sonikasi terjadi perubahan presentase yakni penurunan derajat kristanilitas sebesar 18.44%. Selanjutnya dilakukan proses hidrotermal dan terjadi juga perubahan presentase yakni peningkatan derajat kristanilitas serta tidak terdapat puncak. Dari tahapan proses-proses tersebut menunjukkan bahwa terjadi perubahan kristanilitas dengan menurunnya intensitas seperti yang dijelaskan sebelumnya. Hal tersebut disebabkan pada proses sonikasi dapat merenggangkan struktur molekul kristalin dan membuatnya menjadi lebih amorf. Sedangkan pada proses hidrotermal terjadi peningkatan kristalinitas yang dimungkinkan karena terjadinya retrodegradasi pada pati.

Pada produk liquid dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan metode DNS pada panjang gelombang 502 nm yang bertujuan untuk mengetahui total kadar gula pereduksi yang dihasilkan hingga tahapan akhir proses.



Gambar 5. Hasil Analisa Uji DNS proses hidrotermal dengan tekanan 200 bar pada suhu 100°C selama waktu reaksi

Pada Gambar 5 menunjukkan bahwa terjadi penurunan dan peningkatan gula pereduksi pada menit-menit tertentu. Konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan pada menit ke 15 terlihat terjadi peningkatan dikarenakan molekul yang bersifat amorf banyak yang terdegradasi sehingga menyisakan molekul kristalin.. Kemudian pada menit ke 30 terjadi penurunan yang sangat significant yang dikarenakan kemungkinan pada molekul kristalin yang tersisa berubah menjadi amorf. Dan pada menit-menit selanjutnya terjadi peningkatan yang disebabkan karena semakin banyak molekul kristalin yang berubah menjadi amorf. Kemudian di menit ke 105 terjadi penurunan dan diikuti oleh menit selanjutnya yang dikarenakan molekul amorf tersebut yang telah berubah kembali menjadi kristalin akibat dari terjadinya retrodegradasi.



Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang dilakukan maka didapatkan kesimpulan bahwa pada proses *pre-treatment* sonikasi pada suhu 40°C selama 15 menit dapat merenggangkan ikatan yang terdapat pada pati. Sehingga setelah dilanjutkan proses hidrotermal, granula pati akan pecah dan gula pereduksi yang dihasilkan terjadi peningkatan dimenit-menit tertentu dan memungkinkan terjadinya retrogradasi akibat dari semakin lamanya waktu reaksi.

Daftar Pustaka

- Charles, A. L., Chang, Y. H., Ko, W. C., Sriroth, K., & Huang, T. C. (2005). Influence of amylopectin structure and amylose content on the gelling properties of five cultivars of cassava starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(7), 2717–2725. <https://doi.org/10.1021/jf048376+>
- Hermiati, E., Azuma, J. I., Tsubaki, S., Mangunwidjaja, D., Sunarti, T. C., Suparno, O., & Prasetya, B. (2012). Improvement of microwave-assisted hydrolysis of cassava pulp and tapioca flour by addition of activated carbon. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 939–942. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.033>
- Jiang, M., Hong, Y., Gu, Z., Cheng, L., Li, Z., & Li, C. (2018). Effects of acid hydrolysis intensity on the properties of starch/xanthan mixtures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 320–329. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.028>
- Kamalini, A., Muthusamy, S., Ramapriya, R., Muthusamy, B., & Pugazhendhi, A. (2018). Optimization of sugar recovery efficiency using microwave assisted alkaline pretreatment of cassava stem using response surface methodology and its structural characterization. *Journal of Molecular Liquids*, 254, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.091>
- Nagamori, M., & Funazukuri, T. (2004). Glucose production by hydrolysis of starch under hydrothermal conditions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(3), 229–233. <https://doi.org/10.1002/jctb.976>
- Puspasari, F., Asmara, Y., & Trisanti, P. N. (2017). Produksi Gula Pereduksi dari Depolimerisasi Pati Singkong Melalui Proses Pelarutan disertai Pemanasan dan Hidrotermal Febriyati Puspasari, Yoga Asmara, Prida Novarita Trisanti, dan Sumarno *, (April), 1–6.
- Sujka, M. (2017). Ultrasonic modification of starch – Impact on granules porosity. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 424–429. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.001>
- Wangpor, J., Prayoonpong, P., Sakdaronnarong, C., Sungpet, A., & Jonglertjunya, W. (2017). Bioethanol production from cassava starch by enzymatic hydrolysis, fermentation and ex-situ nanofiltration. *Energy Procedia*, 138, 883–888. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.116>





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Yusi Prasetyaningsih (Politeknik TEDC Bandung)
Notulen : Diana Sulistyo (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Ellya Rizka (Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Pada saat *pre-treatment* apakah mungkin terjadi kerusakan jika suhu tidak 40°C?
Jawaban : Digunakan suhu 40°C untuk mencegah degradasi lanjut, setelah dilanjutkannya proses hidrotermal.
2. Penanya : Vincentius Prasetyo Adi (Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan :
 - Suspensi dengan konsentrasi tertentu, apakah berpengaruh jika konsentrasi berubah?
 - Apakah microjet dapat terlihat kasat mata?
 - Mengapa pada proses hidrotermal terjadi penurunan dan peningkatan gula pereduksi?Jawaban :
 - Konsentrasi 1/20 karena beberapa jurnal menggunakan konsentrasi tersebut dan hasilnya mendekati. Jika diubah akan mempengaruhi hasil.
 - Proses microjetting harus dilihat dengan alat, kalau microbubble yang dihasilkan dari gelombang ultrasonik dapat dilihat dengan kasat mata.
 - Karena pati memiliki sifat semikristalin dimana 20% amorf dan 80% kristalin. Kemungkinan 20% yang bersifat amorf terdegradasi semua dan menyisakan molekul kristalin, terjadilah peningkatan gula pereduksi. Molekul kristalin yang tersisa semakin lama berubah menjadi amorf, ini yang menyebabkan awalnya terjadi penurunan kemudian kenaikan selanjutnya terjadi penurunan yang disebabkan molekul amorf berubah menjadi kristalin.